

Хроматографические методы в анализе и идентификации виноградных вин

¹Ю.Ф. Якуба*, ²З.А. Темердашев

¹Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства, Российская Федерация, 350901, г. Краснодар, ул. 40-лет Победы, 39
globa2001@mail.ru

²Кубанский государственный университет, Российская Федерация, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

*Адрес для переписки: Якуба Юрий Федорович, E-mail: globa2001@mail.ru

Поступила в редакцию 6 октября 2015 г., после исправления – 28 ноября 2015 г.

Проведен анализ опубликованных работ, нормативных документов и оригинальных статей, посвященных методам анализа вин. Показано, что при проведении анализа виноматериалов для практических и научных целей наиболее часто используются методы хроматографии, которые позволяют определить широкий круг основных органических и неорганических веществ, а также следовых содержаний других компонентов. На основе анализа литературных данных проведена оценка содержаний основных компонентов в винах различного географического происхождения, найденных с использованием различных методов хроматографии, обсуждены аналитические аспекты изучения состава, предполагаемые факторы, затрудняющие интерпретацию результатов анализа. Обсуждены особенности и возможности применения различных вариантов метода высокоэффективной жидкостной хроматографии при оценке качества винодельческой продукции. Рассмотрены вопросы применения капиллярной газовой хроматографии, газовой и tandemной масс-спектрометрии для определения компонентов виноградного вина. Более детально рассмотрены публикации и разработанные методики контроля качества вин, реализованные с применением методов капиллярного электрофореза, приведены пределы обнаружения компонентов, погрешности, составы электролитов, основные условия анализа.

Ключевые слова: органические и неорганические компоненты вина, газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, капиллярный электрофорез

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 4, pp. 288-301

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.4.013

Chromatography methods in the analysis and identification of grape wines

*Yu.F. Yakuba¹, Z.A. Temerdashev²

¹North Caucasian Regional Research Institute of Horticulture and Viticulture, 39, ul.40 let Pobedy, Krasnodar, 350901, Russian Federation
globa2001@mail.ru

²Kuban State University, 149, ul. Stavropol'skaya, Krasnodar, 350040, Russian Federation

*Corresponding author: Yuriy F. Yakuba, E-mail: globa2001@mail.ru

Submitted 06 October 2015, received in revised form 28 November 2015

The analysis of the published works, standard documents and the original articles devoted to the methods of the analysis of wines was carried out. It was shown that during the analysis of wine materials for the practical and scientific purposes, the chromatography methods, which allow determining a wide range of the core organic and mineral substances and also traces of other components, were used most often. On the basis of the literature data analysis, the assessment was made of the basic components' contents in wines of various geographical origins with the use of several chromatography methods. The analytical aspects of studying the composition and the prospective factors complicating the interpretation of the analysis results were discussed. Specific features and applications of the various options of a high performance liquid chromatography method were examined for assessing the quality of wine production. Questions of the

application of capillary gas chromatography, gas and tandem mass spectrometries for the determination of the components of grape wine were considered. Publications and the developed procedures of the quality assurance of the wines realized with the application of capillary electrophoresis methods were discussed in additional detail. The limits of components detection, errors, compositions of electrolytes, and the basic conditions of the analysis were presented.

Keywords: *organic and nonorganic components of wine, gas chromatography, high performance liquid chromatography, capillary electrophoresis*

Введение

Аналитический контроль качества виноградного вина обеспечивается на сегодняшний день официальными нормативными документами Российской Федерации, которые частично гармонизированы с директивами международной организации виноградарства и виноделия МОBB – (OIV) [1]. Эти документы регламентируют различные приемы, методические подходы к подготовке и анализу испытуемых образцов. Процедура анализа вин, согласно этим нормативным документам, предусматривает использование различных вариантов подготовки проб (прямая дистилляция, дистилляция с водяным паром, различные варианты экстракции и озоления, микроволновая пробоподготовка и др.) и детектирование различными методами анализа (химические, визуальные, органолептические, ферментативные, изотопные и др. современные методы аналитической химии) [2].

При проведении анализа виноматериалов для практических и научных целей наиболее часто используют методы хроматографии, которые позволяют определять широкий круг основных органических и неорганических компонентов, а также следовые концентрации примесей [3, 4]. Для анализа сложных смесей органических веществ и продуктов биотехнологии широкое распространение имеют методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (**ВЭЖХ**) и высокоэффективного капиллярного электрофореза (**КЭ**) [5, 6].

Сложность анализа виноградных вин обусловлена многими факторами – агротехникой, почвой, сортом винограда, необходимостью контроля применяемых технологий переработки и составов вспомогательных материалов [7]. В сельскохозяйственном обороте виноградарства находятся более 4000 сортов винограда, большинство из них используется для промышленного виноделия и они, в сочетании с технологическими аспектами их переработки, составляют довольно широкий спектр компонентов – более 1000 веществ с концентрациями от г/дм³ до нг/дм³ [8, 9]. В таблице сведены систематизированные литературные и наши экспериментальные данные [10] по содержаниям разных классов соединений в белых и красных виноградных винах различного географического происхождения.

Анализируя представленные результаты можно заключить, что определить рамочные границы содержания компонентов в винах для установления их качества весьма трудно. Даже в виноматериалах, полученных из одного и того же сорта винограда,

но различного территориального происхождения – сказываются инсоляция, почвенные условия, влагообеспечение, при этом содержания в них одних и тех же компонентов сильно разнятся. Ввиду этого весьма проблематичным становится возможность создания унифицированной методической базы по анализу виноматериалов, что значительно усложняет процедуру оценки их качества. С другой стороны, в этом направлении внушает определенный оптимизм быстрое развитие современной инструментальной базы, а также методического и математического (программного) обеспечения, которые позволяют повысить точность, экспрессность, надежность работы аппаратуры и расширить спектр изучаемых параметров при реальной или относительной доступности измерений, возрастут возможности автоматизации процедур анализа и обработки получаемых величин современными методами математической статистики [22].

Достижимая информативность и универсальность современных хроматографических методов и их гибридных аппаратных решений привели к тому, что они чаще всех используются при оценке качества виноградного (плодового, ягодного) вина, вплоть до установления его подлинности и происхождения. Для идентификации вин предложены способы определения происхождения спирта [23] и углеводов [24], основанные на установлении содержания изотопов углерода с помощью методов масс-спектрометрии, что в итоге нашло отражение в нормативном документе РФ [25].

Газохроматографические методы

Методы газовой хроматографии (**ГХ**) обеспечивают разделение и определение относительно летучих компонентов в различных алкогольных напитках. Наиболее проблематично их использование для определения нелетучих компонентов виноградных вин, но и они могут определяться методами **ГХ** или газовой хромато-масс-спектрометрии (**ГХ-МС**) при условии их предварительной дериватизации или предварительным осуществлением их твердофазовой микроэкстракции с последующим детектированием [26]. С другой стороны, дериватизация аналитов, даже одностадийная, повышает величину общей погрешности анализа.

Информативность результатов газохроматографических исследований виноматериалов расширяется при их комбинировании с другими методами физико-химического анализа. Весьма интересным представляется исследование, в котором за счет

Таблица

Содержания компонентов в винах различного географического происхождения

| Показатель, концентрация | Диапазон определяемых концентраций | | Происхождение образца, литература |
|---|------------------------------------|--------------|-----------------------------------|
| | Белые вина | Красные вина | |
| Глицерин, г/дм ³ | - | 5.2-6.8 | Россия, [11] |
| | - | 7.2 | Россия, [12] |
| | - | 2.7 | Россия, [12] |
| | 4.74-6.24 | - | ЮАР, [13] |
| | 4.6-5.1 | - | Австралия, [13] |
| | 5-15 | 5-15 | Россия, [14] |
| Винная кислота, г/дм ³ | 2.1-3.1 | - | Германия, [15] |
| | | 1.25-2.12 | ЮАР, [13] |
| | | 1.69-2.24 | Австралия, [13] |
| | 1.5-5 | 1.5-5 | Россия, [14] |
| Яблочная кислота, г/дм ³ | 0.4-2.9 | - | Германия, [15] |
| | 1.81-2.87 | - | ЮАР, [13] |
| | 1.53-2.45 | - | Австралия, [13] |
| | 1-5 | 1-5 | Россия, [14] |
| Молочная кислота, г/дм ³ | 0.5-2.4 | - | Германия, [15] |
| | 0.05-0.89 | - | ЮАР, [13] |
| | 0.15-0.96 | - | Австралия [13] |
| | 0.5-5 | 0.5-5 | Россия, [14] |
| Лимонная кислота, г/дм ³ | 0.1-0.5 | - | Германия, [15] |
| | | 0-2.0 | ЮАР, [13] |
| | | <0.8 | Россия, [14] |
| Янтарная кислота, г/дм ³ | 0.2-1.3 | - | Германия, [15] |
| | 0.4-1.7 | - | Россия, [16] |
| | 0.1-1.5 | 0.1-1.5 | Россия, [14] |
| Уксусная кислота, г/дм ³ | 0.1-1.0 | - | Россия, [16] |
| | 0.4-1.1 | - | Франция, [17] |
| | 0.3-1.5 | 0.3-1.5 | Россия, [14] |
| Сумма аминокислот, мг/дм ³ | 800-1500 | | Россия, [12] |
| | - | 250-2500 | Россия, [16] |
| Аргинин, мг/дм ³ | 40-200 | 50-300 | Россия, [18] |
| Треонин, мг/дм ³ | 40-100 | 50-500 | Россия, [18] |
| Пролин, мг/дм ³ | 300-1000 | 600-2000 | Россия, [18] |
| Фенилаланин, мг/дм ³ | 1-8 | 1-10 | Россия, [19] |
| Триптофан, мг/дм ³ | 3-30 | 3-5 | Россия, [19] |
| Тирозин, мг/дм ³ | 5-20 | 5-30 | Россия, [19] |
| Высшие спирты, мг/дм ³ | 610-2500 | | Франция, [20] |
| | 80-150 | 80-150 | Россия, [14] |
| Фенилэтиловый спирт, мг/дм ³ | 5-23 | | Франция, [20] |
| | 20-200 | | Россия, [14] |
| Альдегиды, мг/дм ³ | 3 – 100 | | Франция, [20] |
| | 10-75 | - | Франция, [17] |
| | 20-200 | | Россия, [14] |
| Хлориды, мг/дм ³ | 16-430 | | Украина, [21] |

Примечание: (-) – нет данных.

сочетания возможностей хроматографических методов с сенсорным анализом устанавливали ароматический профиль сладкого красного вина [27].

При анализе вин методами ГХ или ВЭЖХ возможно использовать прямое дозирование пробы

[28], однако, для обеспечения стабильности и работоспособности хроматографов, желательно проведение предварительной обработки анализируемых образцов сорбционными материалами (уголь, силикагели и полимеры) или применение методов

твердофазной экстракции [29, 30]. Так, для изучения активных ароматических компонентов вина Широко применено сочетание твердофазовой микроэкстракции с ГХ-офлактометрией (органолептикой) и криогенной ловушкой [31, 32]. В работе [33] приводится подробное обсуждение приемов и особенностей твердофазовой микроэкстракции аналита при исследовании различных матриц, позволяющие детектировать компоненты на уровне 12 мкг/кг, а пестициды – на уровне 0.2 мкг/кг.

Сложность аналитических работ и выбора параметров натуральности виноградного вина обусловлена присутствием, помимо естественных компонентов, различных нетипичных (привнесенных) веществ органического и неорганического происхождения. К этим группам относят пестициды, минеральные компоненты бентонитового происхождения, парафины, стеарины, а при использовании машинной уборки винограда – остатки углеводородного топлива (на уровне нескольких или долей мг на литр вина), способные изменять ароматические и вкусовые характеристики натурального виноградного вина [34]. Традиционно для надежного определения пестицидов более востребованы методики, основанные на применении ГХ с детектором электронного захвата, обеспечивающим необходимую селективность (отсутствие реакции на углеводороды и большинство органических веществ), чувствительность (не менее 0.01 мг/дм³). Наряду с этим, известен целый ряд методик, в которых используется экстракционное концентрирование аналитов с последующим ВЭЖХ и ГХ-МС-детектированием, обеспечивающие воспроизводимость результатов анализа и низкие пределы обнаружения (на уровне менее 0.01 мг/дм³) [35].

Отдельно следует отметить, что определенное влияние на качественный состав вина оказывают регламентные работы по содержанию виноградников (обнаруживаются компоненты на уровне 0.005 мг/дм³) [36]. Сюда относят обработку виноградников биологически активными веществами, экстрактами растительного происхождения, микроудобрениями контактного типа, средствами для защиты ягод от избыточной инсоляции, препаратами для защиты лозы от низких температур зимнего периода [37].

Авторами [38] разработана экспресс-методика ГХ-МС определения глицерина и бутиленгликолей (мезо-форма и рацемат) в виноградных винах без предварительной их экстракции, в работе представлены результаты анализа десятков образцов красных сухих, полусухих, полусладких, белых сухих и полусладких вин из Америки, ЕС, Восточной Европы и РФ. Факт применения ГХ анализа для определения глицерина с пределом обнаружения 1 г/дм³ более сложных объектов – виноградного сусла, сока, концентратов описан в [39].

Перспективность применения многомерной ГХ для изучения процесса молочнокислого бро-

жения вина, количественного определения молочной кислоты показана в работе [40]. Методами ГХ-ДИП, ГХ-МС установлены разные скорости деградации сложных эфиров, формирующих аромат вина из сортов винограда Рислинг и Каберне-Фран, наблюдаемые в течение 1.5 лет в процессе бутылочной выдержки [41].

Методы ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием (**ВЭЖХ-ДМД**) и масс-спектрометрии с электрораспылительной ионизацией, а также ГХ-МС в сочетании с технологией твердофазной микроэкстракции применены для идентификации и выделения культур дрожжей. Порог обнаружения по выбранным характеристическим веществам составил менее 0.1 мг/дм³ [42]. Сочетание методов ТФЭ и последующего анализа ГХ и ГХ-МС позволило провести исследование, посвященное идентификации летучих компонентов вина, при этом достигались пределы обнаружения определяемых компонентов на уровне 0.01 мг/дм³ [43].

Процедура экстракции летучих компонентов белых и красных вин путем обогащения спиртового слоя летучими соединениями за счет добавки безводного сульфата магния с последующим газохроматографическим анализом была разработана и опробована авторами [44]. Результаты исследования показали хорошую сопоставимость с данными других методов и его надежность, отмечен положительный эффект в качестве анализа при построении градуировочных кривых с учетом матрицы пробы. Для достижения возможности определения изомеров туйона в алкогольных напитках, содержащих экстракты полыни, использовали ТФЭ с последующим газохроматографическим анализом. В оптимизированных условиях экстракционное извлечение аналита превышало 98 %, предел обнаружения компонента 0.03 мг/дм³, а среднеквадратичное отклонение составило менее 1.8 % [45]. Авторы [46] провели сопоставительные определения концентрации этанола методами ГХ и с использованием мембранного биосенсора, установлено хорошее согласование результатов, что позволило рекомендовать биосенсор к определению содержания спирта в напитках.

Изучение состава летучих микропримесей на уровне 0.01 мг/дм³ в ректифицированных спиртах методом ГХ-МС позволило по наличию ряда компонентов установить природу используемого сырья – зерно, виноград, свекла, корнеплоды и т.д. [47]. Для установления подлинности спиртных напитков обоснованы возможность применения методов хроматографии и спектрометрии [48], при этом повышения точностных характеристик методик хроматографического определения компонентного состава вина (погрешность менее 10 % при концентрациях компонентов на уровне 1 мг/дм³) достигали с использованием методов математического моделирования, которые позволили также минимизировать процедуры приготовления

градуировочных растворов с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта [49]. Разработан и предложен к применению метод ГХ-ДИП определения основных летучих компонентов вина – этанола, уксусной и пропионовой кислот, основанный на использовании насадочной колонки и техники прямого дозирования пробы [50].

Автоматизированная техника экстракции в трубке была разработана для ГХ определения летучих компонентов вин в различных матрицах на уровне 0.1 мг/дм^3 [51]. Для ГХ-МС определения альдегидов в дистиллятах виноградного сока, определяющих их качество, предложена методика, включающая разбавление пробы, дериватизацию 2,3,4,5,6-пентафлуоробензилгидроксил-амином с последующей микроэкстракцией и детектированием, при этом достигаются пределы обнаружения аналитов ниже 0.01 мг/дм^3 [52].

Широко востребована методика с использованием времяпролетной ГХ-МС, которая позволяет регистрировать 300-400 веществ с пределами их обнаружения до 0.001 мг/дм^3 и позволяет получить профили паровой фазы летучих компонентов виноградного вина [53].

Высокоэффективная жидкостная хроматография

В аналитической практике метод ВЭЖХ имеет широкое применение благодаря ее надежности при выполнении количественных измерений макро- и микрокомпонентов воды, экстрактов минерального и органического происхождения, различных типов вин, компонентов окружающей среды и т.д. Учитывая эти возможности, директивы МОВВ рекомендуют ВЭЖХ для определения карбоновых кислот вина, красителей, углеводов, аминокислот, консервантов [54]. Прямое дозирование вина в прибор при определении карбоновых кислот упрощает процедуру, но, с другой стороны, негативно влияет на работоспособность хроматографической колонки, кроме того, используются подвижные фазы, содержащие метанол, часто применяют физиологически токсичные дериватизирующие агенты, например, нингидрин, фенолцианаты и т.д. Все это требует определенных условий хранения реактивов, специальных процедур утилизации, а стадии подготовки проб повышают суммарную погрешность измерений. Однако широкий спектр определяемых компонентов, высокая разрешающая способность, уровень автоматизации и информативность анализа метода ВЭЖХ привлекает внимание исследователей [55].

Используя метод ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения авторы [56] провели исследования по выявлению характеристических особенностей компонентного состава вина. Полученные ими данные применены для создания и обработки полученного профиля вина с исполь-

зованием мультивариантного статистического анализа. Предположено, что выявленные различия по качественному и количественному составу компонентов могут позволить различать образцы, произведенные в различных географических регионах виноделия.

Сочетание методов ион-парной хроматографии (со спектрофотометрическим и кондуктометрическим детектированием) и обращенно-фазовой ВЭЖХ позволило определить биогенные амины прямым дозированием или после их дериватизации с фенол-изотиоцианатом с пределом их обнаружения 0.1 мг/дм^3 [57]. С использованием такого подхода авторы [58] провели ВЭЖХ-определения биогенных аминов в чилийских молодых сортовых винах, содержания которых колеблются в интервале от 18.12 до 39.84 мг/дм^3 . Авторами [59] была оптимизирована ВЭЖХ процедура определения биогенных аминов – гистамина, тирамина, путресцина, кадаверина и др., обеспечившая предел их обнаружения 0.1 мг/дм^3 .

Весьма интересными являются исследования авторов [60] с привлечением метода ВЭЖХ с диодно-матричным и масс-спектрометрическим детектированием с использованием электрораспылительной ионизации, в которых установлены фенольные профили экстрактов кожицы сортов винограда Sercial и Tinta Negra рода *Vitis vinifera* и наличие в них гидроксibenзойных, гидроксикоричных кислот, флавононов, флавонолов, стильбенов и антоцианинов.

Метод ВЭЖХ с кондуктометрическим детектированием был использован для установления общего антиоксидантного потенциала чистых веществ и сложных биологических смесей. Наличие и концентрация гидроксильных радикалов в этих системах устанавливали по продуктам реакций гидроксibenзойной или терефталевой кислот и изменению их концентраций [61]. Метод ВЭЖХ с флуорометрическим детектированием применили для аналогичной цели и определения низкомолекулярных аминов в экстрактах травы, пищевых, алкогольных и безалкогольных продуктах, предел их обнаружения составил 0.01 мг/дм^3 [62]. Для определения маннопротеинов в винах различных типов также использовали метод ВЭЖХ, при этом на стадии подготовки проб применили эксклюзионную хроматографию, кислотный гидролиз, а на конечном этапе – ТФЭ [63].

ВЭЖХ анализ используется для определения большого перечня фенольных веществ, характерных для пищевых продуктов – бензоатов, кумаринов, стильбенов, флавоноидов с пределами обнаружения ниже 0.1 мг/дм^3 . В исследовании [64] обращенно-фазовая ВЭЖХ применена для разработки методики определения 9 органических кислот виноградного вина – винной, яблочной, фумаровой, лимонной, молочной, янтарной и др. со стандарт-

ной ошибкой метода менее 5 % и пределом их обнаружения 2-5 мг/дм³.

Применение ВЭЖХ-ДМД позволило установить концентрации антоцианов (мальвидина, пео-нидина, петунидина, дельфинидина, цианидина) и флавонолов (кверцетина, мирицетина, кампферо-ла, ларицитрина, сиренгитина) в ягодах виногра-да *Vitis vinifera* [65]. Количественное определение (+)-катехина и одной из наиболее важных феноль-ных кислот (гидроксикоричной) в соке ягод виногра-да оказалось возможным и эффективным благода-ря применению ВЭЖХ, предел обнаружения этих веществ составил менее 0.1 мг/дм³ [66].

Метод ВЭЖХ позволил детально изучить ус-ловия, влияющие на содержание антоцианов в ко-жице ягод [67]. Авторами работы установлено, что антоциановый профиль кожицы зависит от внешних условий, таких, как вызревание, кинетика экстрак-ции [68]. Сочетание методов ВЭЖХ и спектроскопии позволили исследовать процессы сопигментации (усиления окраски) и антисопигментации экстрак-тов винограда [69]. Эффект сопигментации харак-терен для многих компонентов вина, приводит к многочисленным оттенкам и выполняет модифи-цирование способов окраски вина.

Содержание Охратоксина А в продуктах спир-тового брожения представляет потенциальную опасность для организма человека и может приво-дить к почечной недостаточности. Исследование процесса ферментации с помощью ВЭЖХ-ФД по-зволило установить, что во время спиртового бро-жения протекает частичная детоксикация Охраток-сина А за счет его сорбции на кожице винограда и минеральных сорбентах [70].

ВЭЖХ определения органических кислот, угле-водов и подсластителей в пищевых продуктах и био-логически активных добавках имеют существенные преимущества перед другими методами за счет вы-сокой чувствительности, воспроизводимости и ста-бильности получаемых результатов [71].

Важным аспектом в технологии изготовле-ния вин является необходимость контроля содер-жания веществ, способных выделяться при контак-те натуральной или синтетической пробки с вином, т.к. укупорочные и упаковочные материалы часто являются причиной дефектов вкуса и аромата на уровне концентраций менее 0.1 мг/дм³, что требует применения высокочувствительных, эффективных аналитических решений. В аналитической практике для экстракции этих веществ более целесообраз-но применение ТФЭ, но может быть применена и жидкостная экстракция с подходящим для этих це-лей растворителем [72].

Сочетание возможностей ГХ и ВЭЖХ (изучение летучих и нелетучих компонентов) позволили оце-нить авторам [73] эффективность культур дрожжей для процесса брожения, по результатам хроматогра-фического анализа даваемого ими ароматического профиля ими были установлены принципиальные

различия компонентного состава, продуцируемо-го этими культурами.

Высокоэффективный капиллярный электрофорез

При решении многих аналитических проблем по изучению составов и свойств вин как рутинного, так и исследовательского характера, наряду с при-знанными хроматографическими методами анали-за, достаточно успешно зарекомендовал себя ме-тод КЭ, как надежный, экономичный и относительно несложный [74]. Возможности КЭ привлекают вни-мание многих разработчиков и практиков для соз-дания методик испытания и анализа вин, что под-тверждается разработкой и внедрением целого ряда нормативных документов в последние годы. Напри-мер, ГОСТ Р 52841-2007 «Продукция винодельче-ская. Определение органических кислот методом капиллярного электрофореза» предусматри-вает контроль содержания винной, яблочной, янтар-ной, лимонной, молочной кислот в винодельческой продукции на приборе, оснащенный кварцевым ка-пилляром эффективной длиной 0.5 м, внутренним диаметром (в.д.) $75 \cdot 10^{-6}$ м и отрицательном напря-жении 25 кВ с применением фотометрического де-тектора. Подготовка пробы при этом минимальная и заключается в разбавлении образца дистилли-рованной водой, диапазон измеряемых concentra-ций аналита – 1-50 мг/дм³, границы относительной погрешности 18 % [75].

ГОСТ 31765-2012 «Вина и виноматериалы. Определение синтетических красителей методом капиллярного электрофореза» регламентирует процедуру анализа на приборе, оснащенном ка-пилляром эффективной длиной 0.5 м, в.д. $75 \cdot 10^{-6}$ м и отрицательном напряжении 25 кВ, границы от-носительной погрешности не превышают 18 %, ди-апазон измеряемых концентраций – 2-200 мг/дм³ [76]. ГОСТ Р 53193-2008 «Напитки алкогольные и безалкогольные. Определение кофеина, аскорби-новой кислоты, консервантов и подсластителей методом капиллярного электрофореза» предус-матривает разделение аналитов разбавленной в 2-5 раз пробы и выполнение анализа напитков с использованием спектрофотометрического детек-тора. Доверительные границы допускаемой отно-сительной погрешности этой методики находятся от 12 до 28 % [77]. Для контроля показателей каче-ства водочной продукции и воды разработан ГОСТ Р 52930-2008 «Водки, водки особые и вода для их приготовления. Определение массовой concentra-ции катионов, аминов, анионов неорганических и органических кислот методом капиллярного элек-трофореза». Разделение компонентов в этом слу-чае проводят на приборе, оснащенном капилляром длиной не более 1.5 м, в.д. $50 \cdot 10^{-6}$ м и кондуктоме-трическим детектором. Диапазон измеряемых мас-совых концентраций компонентов составляет от 0.5

до 20 мг/дм³ включительно, время анализа не превышает 20 минут [78].

В работе [79] приводится методика ВЭКЗ с применением наночастиц в качестве псевдостационарной фазы для одновременного (в течение пяти минут) определения пяти органических кислот в напитках и образцах сока из фруктов. Пределы определения лимонной, салициловой, бензойной, сорбиновой и аскорбиновой кислот данной методики составили 7.5, 0.15, 0.23, 0.33 и 10.0 мг/дм³ соответственно.

Химическое модифицирование внутренней поверхности капилляра позволило авторам [80] реализовать прямое определение аргинина, глицина, гистидина, аспарагина при использовании в составе ведущего электролита 10 % метанола при pH = 2.14. Применение в составе фосфатного ведущего электролита бэттациклодекстрина позволило выполнить прямое определение 11 аминокислот модельной смеси при спектрофотометрическом детектировании (214 нм) и эффективной длине капилляра 0.6 м, в.д. $75 \cdot 10^{-6}$ м [81]. Осуществлено разделение свободных генетически кодируемых аминокислот методом КЭ с прямым УФ-детектированием аналита при 200 нм, а для увеличения чувствительности определения аналитов до 1 мг/дм³ и уменьшения влияния помех в ходе анализа использована реакция с фенилтиокарбамамом [82]. Методом КЭ реализовано одновременное определение глутамина, аргинина и органических кислот в пробах биологических объектов [83].

Авторами [84] предложена методика электрофоретического определения основных органических кислот в безалкогольных и алкогольных напитках с пределом обнаружения аналитов 1 мг/дм³. Разработанная [85] электрофоретическая методика определения никеля, цинка, меди, железа, свинца в соках и нектарах с использованием спектрофотометрического детектора (200 нм) в присутствии различных реагентов, образующих комплексные соединения с различной степенью стабильности, обеспечивает предел обнаружения аналитов 0.1 мг/дм³. С использованием фонового электролита, состоящего из 10 мМ/дм³ 1-метил-3-метилимидазола и уксусной кислоты при pH = 5.0, показана возможность определения калия, натрия, лития, кальция, магния и бария в красных винах и жидкостях биологического происхождения [86]. Разработана весьма эффективная методика экспресс-определения протеинов в винах методом гель-электрофореза [87].

КЭ успешно применен авторами [88] при исследованиях жидких объектов для определения основных анионов с пределами их обнаружения менее 1.0 мг/дм³. Разделение смеси неорганических анионов выполнено КЭ с использованием кварцевого капилляра, внутренняя поверхность которого модифицировали смесью дидодециламмоний бромида и цвиттер-иона.

Известная электрофоретическая методика анализа природных и промышленных вод с использованием косвенного метода детектирования и ведущего электролита состава (бихромат калия – 2.5-6 мМ/дм³ и гексаметилендиамин – 2.5-6 мМ/дм³, с пределом обнаружения 1.0 мг/дм³) была применена авторами [89] для измерения массовой концентрации основных неорганических ионов в винах. В исследовании [90] показана возможность определения летучей кислотности и содержания свободного сернистого ангидрида в винах, предусматривающая предварительное выпаривание пробы, в качестве электролита использованы цетил-триметил-аммоний бромид и гидроокись натрия.

Оригинальной является электрофоретическая методика определения фенольных кислот в вине, которая легла в основу способа установления подлинности анализируемого объекта [91].

С применением метода зонного КЭ (305 нм) показана возможность определения гентизиловой, п-кумаровой, кофейной и галловой кислот в виноградных винах. Для разделения кислот использован 25 мМ/дм³ водный раствор тетрабората натрия (pH = 9.5), в некоторых комбинациях в состав ведущего электролита добавляли β-циклодекстрин. Для улучшения предела определения аналита до 0.5 мг/дм³ применили кварцевый капилляр в.д. $300 \cdot 10^{-6}$ м, а для идентификации вина предусмотрена ТФЭ с последующим анализом элюата и предложено использовать трехмерные электрофореграммы образцов вина как метод отпечатка пальцев [92]. КЭ, благодаря своей универсальности, часто используется для интегральной оценки продукции – получения профилей выбранной категории компонентов (фенольные, витаминные, кислотные, комбинированные), аналогично известным ГХ или ГХ-МС методикам.

Авторами [93] предложен способ установления натуральности вина методом КЭ с использованием кварцевого капилляра (254 нм) и боратного электролита, основанный на получении электрофореграмм испытуемого вина или виноматериала и сравнении его с типовыми электрофоретическими профилями. Для достижения унификации получаемых результатов в качестве сравнительных веществ предложено использование тирозина, силеновой, миндальной и галловой кислот.

Путем сравнения характеристического электрофоретического профиля аналита с соответствующими профилями испытуемого объекта с «нормой» в режимах капиллярного зонного или мицеллярного электрофореза с УФ-детектированием проведена идентификация физиологических жидкостей, тканей, растительных и пищевых продуктов. Такой подход позволяет выявить патологии (биологические объекты) или факт фальсификации (продукты питания) [94]. В процедуре анализа предусмотрено концентрирование компонентов пробы как методами твердофазной или жидкофазной экстракции,

а также непосредственно в кварцевом капилляре в процессе электрофоретического разделения с использованием комплексообразующих агентов.

Для определения массовой концентрации углеводов, а также примесей в сахаре [95], растительных материалах [96], пищевых продуктах [97] использован метод КЭ с косвенным УФ-детектированием аналита. Данный прием позволил исследователям отказаться от процедуры дериватизации углеводов, необходимой в случае анализа пробы методом ГХ или ГХ-МС, и обеспечил предел их обнаружения 1-10 мг/дм³ в испытуемом образце [98]. Решение проблемы эффективного разделения и достижения низких пределов обнаружения углеводов авторы [99] осуществили за счет применения ведущего электролита с высоким значением рН или их переводом в производные реагентами, молекулы которых содержат хромофорные ионогенные группы. Достаточно подробный и развернутый обзор по определению углеводов методом КЭ представлен авторами [100].

Исследования авторов [101] по применимости лигандообменного капиллярного электрофореза (254 нм) для определения глюкозы, фруктозы, сахарозы в винах и соках в форме соответствующих комплексов с катионами двухвалентной меди привели к разработке методики, обеспечившей предел обнаружения изучаемых веществ на уровне 5-21 мг/дм³. Авторами [102] показана объективная возможность количественного определения фруктозы, глюкозы, сахарозы в винах, соках, концентратах, экстрактах растительного сырья при использовании КЭ с водным электролитом, содержащим сорбат калия, цетил-триметиламмоний-основание, глицерин и гидрооксид калия. Согласно предложенной методике, пределы обнаружения фруктозы и глюкозы составили 0.01 г/дм³, сахарозы – 0.02 г/дм³.

Выводы

Можно заключить, что хроматографические методы, включая КЭ, широко применяют для установления состава, качественных и количественных характеристик, определения широкого круга основных органических и неорганических компонентов виноградного вина, а также следовых концентраций примесей. Быстрая эволюция современной хроматографической инструментальной базы, научно-методического обеспечения, методов математической статистики и программного обеспечения позволили повысить точность, надежность разрабатываемых методических решений при реальной или относительной доступности измерений. С другой стороны следует отметить, что сложность объекта исследований – виноградных вин, обусловленная многими факторами, требует, в зависимости от поставленной задачи, привлечения от простого уровня аналитических приборов до сложных комбинированных хроматографических систем. Информативность и универсальность хроматографи-

ческих методов и гибридных аппаратных решений позволили успешно их применить для оценки качества виноградного, плодового и ягодного вина, а также установления его происхождения. Наиболее сложные задачи установления и идентификации реперных компонентов, ответственных за достоинства или недостатки винопродукции, актуально решать с привлечением различных вариантов масс-спектрометрии, а технологический контроль непосредственно в производственных условиях возможно осуществлять более доступными методами – КЭ, ГХ, ВЭЖХ.

Следует отметить, что методы КЭ, сверхкритической жидкостной хроматографии, ГХ-МС высокого разрешения имеют большие перспективы для развития аналитической химии вина, применения в повседневной производственной работе. Отдельно нужно подчеркнуть перспективность применения этих методов для установления характерных для вин биомаркеров, получения метаболического профиля вина и др.

Благодарности

Работа выполнена с участием сотрудников ЦКП ФГБНУ СКЗНИИСиВ и ЦКП «Эколого-аналитический центр» ФГБОУ ВПО «КубГУ».

Acknowledgements

Work is executed with the participation of employees of Center for Collective Use FGBNU SKZNIISiV and Center for Collective Use "Ecological and Analytical Center" Kuban State University.

ЛИТЕРАТУРА

- Оганесянц Л.А. О состоянии виноградарства и виноделия Российской Федерации // Виноделие и виноградарство. 2013. № 1. С. 4-6.
- [Электронный ресурс]: <http://www.oiv.int/oiv/info/en-methodesinternationalesvin/> / International Methods of Analysis of Wines and Musts (дата обращения 14.07.2015).
- Яшин Я.И., Яшин А.Я. Аналитическая хроматография. Методы, аппаратура, применение // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 4. С.366-379.
- Panighel A., Flamini R. Applications of solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry (SPME-GC/MS) in the study of grape and wine volatile compounds // Molecules. 2014. V. 19. P. 21291-21309.
- Comparative study of aroma profile and phenolic content of Montepulciano monovarietal red wines from the Marche and Abruzzo regions of Italy using HS-SPME-GC-MS and HPLC-MS / G. Sagratini [et al.] // Food Chem. 2012. V. 132. P. 1592-1599.
- Kvasnicka F. Capillary electrophoresis in food authenticity // J. of Separation Science. 2005. V. 28. P. 813-825.
- Factors influencing the aroma composition of Chardonnay wines / J.M. Gambetta [et al.] // J. Agric. Food Chem. 2014. V. 62. P. 6512-6534.
- Origins of grape and wine aroma. Part 1. Chemical Components and Viticultural Impacts / A.L. Robinson [et al.] // Am. J. Enol. Vitic. 2014. V.65. P. 1-24.

9. Solid phase extraction in combination with comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry for the detailed investigation of volatiles in South African red wines / V.T. Weldegergis // *Anal. Chim. Acta*. 2011. V.701. P. 98-111.
10. Виноградные вина, проблемы оценки их качества и региональной принадлежности / Ю.Ф. Якуба [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2014. Т.18, № 4. С. 344-373.
11. Кушнерева Е.В., Гугучкина Т.И. Разработка критериев подлинности природно-полусладких и природно-полусухих вин // *Изв. вузов. Пищевая технология*. 2012. № 5-6. С. 70-72.
12. Агеева Н.М., Гугучкина Т.И., Марковский М.Г. Еще раз о фальсификации виноградных вин // *Виноделие и виноградарство*. 2002. № 4. С. 22-23.
13. Панасюк А.Л., Бабаева М. И. Критерии качества белых вин Нового Света // *Виноделие и виноградарство*. 2013. № 5. С. 22-24.
14. Шольц Е.П., Пономарев С.В. Технология переработки винограда. М.: Агропромиздат, 1990. 447 с.
15. Валгина Л.В., Жирова В.В., Смирнова Е.А. Идентификация винодельческой продукции // *Виноделие и виноградарство*. 2010. № 1. С. 10-11.
16. Дергунов А.В., Лопин С.А., Ильяшенко О.И. Влияние биохимического состава виноматериалов из белых перспективных сортов винограда на качество винодельческой продукции // *Виноделие и виноградарство*. 2012. № 4. С. 22-25.
17. Moreno-Arribas M. V., Polo M. C. Wine chemistry and biochemistry. Shringier. New York, 2009. 728 p.
18. Якуба Ю.Ф. Прямое определение основных аминокислот вина // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. Т. 76, № 4. С. 12-14.
19. Якуба Ю.Ф. Прямое определение фенилаланина, триптофана и тирозина в винах // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2008. Т. 74, № 2. С.15-18.
20. Handbook of Enology. Vol. 2 / P. Ribereau-Gayon [et al.]. West Susses. England. John Wiley & Sons Ltd, 2006. 438 p.
21. Аникина Н.С. Научные основы идентификации подлинности виноградных виноматериалов и вин: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.05. Ялта, 2014. 38 с.
22. The use of high performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry coupled to advanced data mining and chemometric tools for discrimination and classification of red wines according to their variety / L. Vavclavik [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 2011. V. 685, №1. P. 45-51.
23. Патент 2410683, МПК, G01 N33/14. Способ определения происхождения этанола в натуральном виноградном вине или виноматериале / Оганесянц Л.А., Панасюк А.Л., Зякун А.М., Кузьмина Е.И., Харламова Л.Н., Жирова В.В., Шилкин А.А., Захарченко В.Н. (РФ), № 2009125443/10; заявл. 13.07.2009; опубл. 27.01.2011, Бюл. № 2, 7 с.
24. Патент 2410684, МПК, G01 N33/14. Способ определения сахара невинного происхождения в виноградном вине или виноматериале / Оганесянц Л.А., Панасюк А.Л., Зякун А.М., Кузьмина Е.И., Харламова Л.Н., Шилкин А.А., Баскунов Б.П. (РФ), № 2009125446/10; заявл. 13.07.2009; опубл. 27.01.2011, Бюл. № 2, 7 с.
25. ГОСТ 32710-2014 Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Идентификация. Метод определения отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ спиртов и сахаров в винах и сусле. М., 2014. 26 с.
26. Sanchez-Palomo E., Diaz-Maroto C. Rapid determination of volatile compounds in grapes by HSSPME coupled with GC-MS // *Talanta*. 2005. V. 66, № 5. P. 1152-1157.
27. Aroma profile of Garnacha Tintorera-based sweet wine by chromatographic and sensorial analyses / R. Noguerol-Pato [et al.] // *Food Chem*. 2012. V.134. P. 2313-2325.
28. Analysis of wine aroma by direct injection in gas chromatography without previous extraction / J. Villén[et al.] // *J. Agric. Food Chem*. 1995. V.43. P. 717-722.
29. Volatile compounds of red and white wines by headspace-solid-phase microextraction using different fibers / J. Torrens [et al.] // *J. of Chromatogr. Sc.* 2004. V. 42. P. 122-131.
30. Патент Полезная модель № 123959, МПК, G01N 27/00 27/06. Устройство для проведения твердофазной микроэкстракции / Марковский М.Г., Гугучкина Т.И., Агеева Н.М., Якуба Ю.Ф., Думанов В.И. (РФ), №2012126257/28; заявл. 22.06.2012; опубл. 10.01.2013, Бюл. № 1, 6 с.
31. Chin S.-T., Eyres G.T., Marriots P.J. Cumulative solid phase microextraction. Sampling for gas chromatography of lactometry of Shiraz wines // *J. Chromatogr. A*. 2012. V. 1255. P. 221-227.
32. Characterization of the key aroma compounds in Shiraz wine by quantitation, aroma reconstitution, and omission studies / C.M. Mayr [et al.] // *J. Agric. Food Chem*. 2014. V.62. P. 4528-4536.
33. Heaven M. W., Nash D. Recent analyses using solid phase microextraction in industries related to food made into or from liquids // *Food Control*. 2012. V. 27. P.214-227.
34. Агеева Н.М., Гугучкина Т.И. Идентификация и экспертиза виноградных вин и коньяков. АФ «Центральная», Краснодар, 2008. 174 с.
35. Characterization of free volatile compounds in fiano wine produced by different selected autochthonous yeasts / A. Sorrentino [et al.] // *Chemical Engineering transactions*. 2013. V. 32. P.1837-1842.
36. Free and bound aroma compounds characterization by GC-MS of Negroamaro wine as affected by soil management / A.T. Toci [et al.] // *J. Mass Spectr.* 2012. V.47. P. 1104-1112.
37. Патент № 2522522, МПК, A01G7/06, A01N33/22. Способ обработки садовых деревьев и винограда для защиты от низких температур и весенних заморозков / Якуба Ю.Ф. (РФ), № 2013115317; заявл. 9.04.2013; опубл. 20.07.14, Бюл. № 20. 8 с.
38. Сарварова Н.Н., Марченко И.А., Ризванов И.Х., Токмин Д.Г. Определение содержания полиолов методом ГХ-МС без экстракции для оценки качества столовых вин // *Виноделие и виноградарство*. 2012. № 6. С. 16-21.
39. Sehic D., Petravic V., Marik V. Glycerol and wine industry. Glycerol determination in grape must and wine // *Chem. Ind*. 2004. V. 53. P. 505-516.
40. Different multidimensional chromatographic approaches applied to the study of wine malolactic fermentation / L. Fernandes [et al.] // *J. of Chromatogr. A*. 2003. V. 995. P.161-169.
41. Pickering G. J., Blake A., Kotseridi Y. Effect of closure, packaging and storage conditions on impact odorants of wine // *Czech. J. Food Science*. 2009. V. 27. Sp. Issue. P.62-65.
42. Identifying yeasts belonging to the *Brettanomyces/Dekkera* genera through the use of selective-differential media / S. Benito [et al.] // *African J. Microbial Res*. 2012. V. 34. P. 6348-6357.
43. Wada K., Shibamoto T. Isolation and identification of volatile compounds from a wine using solid phase extraction, gas chromatography, and gas chromatography/mass spectrometry // *J. Agric. Food Chem*. 1997. V. 45. P. 4362-4366.
44. Angioni A., Pintore G. M., Caboni P. Determination of wine aroma compounds by degradation followed by GC/MS // *J. AOAC Int*. 2012. V. 95, №3. P.813-819.
45. Dawidowicz A.L., Dybowski M.P. Fast determination of a- and b-thujone in alcoholic beverages using solid-phase

- extraction and gas chromatography // *Food Control*. 2012. V. 25. P.197-201.
46. An ethanol biosensor based on a bacterial cell-immobilized eggshell membrane / G.M. Wen [et al.] // *Chin. Chem. Lett.* 2012. V. 4. P. 481-483.
47. Муратшин А.М., Белобрагин В.Я., Карповская С.А. Идентификация примесей в этаноле // *Башкирский химический журнал*. 1998. Т. 5, № 2. С. 56-58.
48. Савчук С.А. Применение хроматографии и спектрометрии для идентификации подлинности спиртных напитков // *Журнал аналитической химии*. 2001. Т. 56, № 3. С.246-264.
49. Direct determination of volatile compounds in spirit drinks by gas chromatography / S. V. Charapitsa [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2013. V. 61, № 12. P. 2950-2956.
50. ГОСТ Р 51822-2001 Вина и виноматериалы. Газохроматографический метод определения объемной доли этилового спирта, массовой концентрации уксусной и пропионовой кислот. М., 2001. 22 с.
51. Automated and quantitative headspace in-tube extraction for the accurate determination of highly volatile compounds from wines and beers / J. Zapata [et al.] // *Journal of Chromatography A*. 2012. V. 1230. P. 1-7.
52. Determination of aldehydes as pentafluorobenzyl derivatives in grape pomace distillates by HS-SPME-GC/MS / C. Lopez-Vazquez [et al.] // *Food Chem.* 2012. V. 130. P. 127-1133.
53. Characterization of the volatile profile of Brazilian Merlot wines through comprehensive two dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometric detection / J.E. Welke [et al.] // *J. Chromatogr. A*. 2012. V. 1226. P. 124-139.
54. Вина и алкогольные напитки. Директивы и регламенты Европейского Союза. М.: ИПК Издательство стандартов, 2000. 616 с.
55. Сычев К.С. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. М.: Техносфера, 2010. 272 с.
56. Mato I., Suarez-Luque S., Huidobro J.F. A review of the analytical methods to determine organic acids in grape juices and wines // *Food Research International*. 2005. V.38. P. 1175-1188.
57. Application of gas-diffusion microextraction for high performance liquid chromatographic analysis of aliphatic amines in fermented beverages / I. Valente [et al.] // *Anal. Methods*. 2012. V. 4. P. 2569-2573.
58. Preliminary evaluation of biogenic amines content in Chilean young varietal wines by HPLC / A. Pineda [et al.] // *Food Control*. 2012. V. 23. P. 251-257.
59. Validation of a method for the analysis of biogenic amines: Histamine instability during wine sample storage / B. Bach [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 2012. V. 732. P. 114-119.
60. Phenolic profile of Sersiale and Tinta Negra Vitis Vinifera grape skins by HPLC DAD ESI MS. Novel phenolic compounds in Vitis Vinifera / R. Perestrelo [et al.] // *Food Chem.* 2012. V. 135. P. 94-104.
61. Evaluation of total antioxidant potential of selected biogenic polyamines non-alcoholic drinks and alcoholic beverages using improved RP-HPLC assay including fluorescence detection / B.K. Glod [et al.] // *Food Chem.* 2012. V. 131. P. 1026-1029.
62. RP-HPCL with fluorescence detection, assay for the determination of total antioxidant potential (TAP) / B.K. Glod [et al.] // *Liq. Chrom. Relat. Technol.* 2012. V. 35. P. 1194-1201.
63. Quiros M., Gonzalez R., Morales P. A simple method for total quantification of manno-protein content on real wine samples // *Food Chem.* 2012. V.134. P. 1205-1210.
64. Amelin V.G., Podgolzin I.V., Tretiakov A.V. Determination of organic acids in alcoholic and nonalcoholic beverages by reversed phase high performance liquid chromatography // *J. Anal. Chem.* 2012. V. 67. P. 262-268.
65. Antocyanins and flavonols from Vitis Vinifera L cv. Brancellao separately collected from two different positions within the cluster / M. Figueirado-Gonzalez [et al.] // *Food Chem.* 2012. V. 135. P. 47-56.
66. Varietal differences among the phenolic profiles and antioxidant properties of four cultural of spine grape (Vitis Vinifera Foex) in Chongyi County (Chine) / J.F. Meng [et al.] // *Food Chem.* 2012. V. 134. P. 2049-2056.
67. Costa C.T., Horton D., Margolis S.A. Analysis of anthocyanin in foods liquid chromatography, liquid chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A*. 2000. V. 881. P. 403-410.
68. Guidoni S., Hunter J. Anthocyanin profile in berry skin and fermenting must/wine, as affected by grape ripeness level of Vitis vinifera cv // *J. Eur. Food. Res. Technol.* 2012. V. 235. P. 397-408.
69. Copigmentation and anti-copigmentation in grape extracts studied by spectrophotometry and post-column-reaction HPLC / L. Rustioni [et al.] // *Food Chem.* 2012. V. 132. P. 2194-2201.
70. Esti M.B., Liburdi K., Acciaro G., Monitoring of ochratoxin A fate during alcoholic fermentation of wine-must // *Food Control*. 2012. V. 127. P. 53-56.
71. Захарова А.М., Карцова Л.А., Гринштейн И.Л. Определение органических кислот, углеводов и подсластителей в пищевых продуктах и биологически активных добавках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Аналитика и контроль*. 2013. Т. 17, № 2. С. 204-210.
72. Identification and responsibility of 2,4,6-tribromoanisole in musty, corked odors in wine / P. Chatonnet [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2004. V. 52. P. 1255-1262.
73. Classification and characterization of Spanish red wines according to their appellation of origin based on chromatographic profiles and chemometric data analysis / D. Serrano-Lourido [et al.] // *Food Chem.* 2012. V. 135. P. 1425-1431.
74. Беленький Б.Г. Высокоэффективный капиллярный электрофорез. Наука, Санкт-Петербург, 2009. 320 с.
75. ГОСТ Р 52841-2007 Продукция винодельческая. Определение органических кислот методом капиллярного электрофореза. М., 2007. 8 с.
76. ГОСТ Р 31765-2012 Вина и виноматериалы. Определение синтетических красителей методом капиллярного электрофореза. М., 2012. 11с.
77. ГОСТ Р 53193-2008 Напитки алкогольные и безалкогольные. Определение кофеина, аскорбиновой кислоты, консервантов и подсластителей методом капиллярного электрофореза. М., 2010. 11 с.
78. ГОСТ Р 52930-2008 Водки, водки особые и вода для их приготовления. Определение массовой концентрации катионов, аминов, анионов неорганических и органических кислот методом капиллярного электрофореза. М., 2008. 23 с.
79. Feng-Jie Liu, Guo-Sheng Ding, An-Na Tang Simultaneous separation and determination of five organic acids in beverages and fruits by capillary electrophoresis using diamino moiety functionalized silica nanoparticles as pseudostationary phase // *Food chem.* 2014. V. 145. P. 109-114.
80. Pesek J.J., Matyska M.T. Etched chemically modified capillaries: Novel separation media for electrophoretic analyses // *J. Sep. Sci.* 2004. V. 27. P.1285.
81. Manaenkov O.V., Sidorov A.I., Shul'man E.M. Rapid determination of aminoacids by capillary electrophoresis without preliminary derivatization // *J. Anal. Chem.* 2003. V. 58, № 10. P. 979-982.

82. Zahou E., Jornvall H., Bergman T. Amino acid analysis by capillary electrophoresis after phenylthiocarbamylation // *Analyt. biochem.* 2000. V. 281. P. 115-122.

83. Salaün M., Charpentier S. Rapid analysis of organic and amino acids by capillary electrophoresis: application to glutamine and arginine contents in an ornamental shrub // *J. Plant Physiol.* 2001. V. 158. P. 1381-1386.

84. Патент № 2350938, МПК, G01N27/26. Способ определения органических кислот в безалкогольных и алкогольных напитках методом капиллярного электрофореза / Адамсон В.Г., Комарова Н.В. (РФ), № 2007132860; заявл. ; опубл. 27.03.2009. Бюл. № 9. 7 с.

85. Определение состава основных катионов в соках и нектарах методом капиллярного зонального электрофореза / А.Д. Малинкин и др. // *Вопросы питания.* 2014. Т. 83, № 1. С. 74-79.

86. Qin W., Wei H., Yau Li S.F. 1,3-Dialkylimidazolium-based room temperature ionic liquids as background electrolyte and coating materials in aqueous capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* 2003. V. 985. P. 447.

87. Fast analysis of proteins in wines by capillary gel electrophoresis / M.A. Rodrigues-Delgado [et al.] // *Eur. Food Res. Technol.* 2000. P. 536-540.

88. Barylá N.E., Lucy Ch.A. Semi-permanent surfactant coatings for inorganic anion analysis in capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* 2002. V. 956. P. 271-277.

89. Якуба Ю.Ф., Марковский М.Г. Электрофоретическое определение хлорида, сульфата, нитрата, нитрита в винах // *Аналитика и контроль.* 2011. Т. 15. С.305-308.

90. Ruiz-Jimenez J., Luque de Castro M.D. On-line pervaporation-capillary electrophoresis for the determination of flying acidity and free sulfur dioxide in wines // *Electrophoresis.* 2005. V. 26. P. 2231-2238.

91. Separation of polyphenols in Canary islands wines by capillary electrophoresis without preconcentration / J. Pazourek [et al.] // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 874. P. 111-116.

92. Патент № 2156976, МКИ⁶, C2 7G01N 33/14. Способ установления натуральности вина / Агеева Н.М., Гугучкина Т.И., Якуба Ю.Ф. (РФ), № 98121220/13; заявл. 30.11.1998; опубл. 27.09.2000, Бюл. 27. 7 с.

93. Патент № 2327978, МПК, G01N27/447. Способ идентификации объекта путем получения его характеристического электрофоретического профиля / Сидорова А.А., Ганжа О.В. (РФ), № 2006118223/28; заявл. 22.05.2006; опубл. 27.06.08, Бюл.18. 8 с.

94. Multivariate optimization, validation, and application of capillary electrophoresis for simultaneous determination of polyphenols and phenolic acids in Brazilian wines / R.G. Perez [et al.] // *J. Sep. Sci.* 2009. V. 32. P. 3822-3828.

95. Determination of monosaccharide composition in plant fiber materials by capillary zone electrophoresis / S. Rovio [et al.] // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1185. P. 139-144.

96. Bazanella A., Bachmann K. Separation and direct UV-detection of sugars by capillary electrophoresis using chelation of copper (II) // *J. Chromatogr. A.* 1998. V. 799. P. 283-288.

97. Lu B., Westerlund D. Capillary electrophoresis of sugar with complexon // *Electrophoresis.* 1996. V. 17. P. 325-328.

98. Lee Y., Lin T.-I. Analysis of sugar by capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. B.* 1996. V. 681. P. 87-91.

99. Rassi Z. Recent developments in capillary electrophoresis of carbohydrates // *Electrophoresis.* 1997. V.18, № 12-13. P. 2400-2407.

100. Suzuki Sh., Honda S. A tabulated review of capillary electrophoresis of carbohydrates // *Electrophoresis.* 1998. V. 19, № 15. P.2539-2560.

101. Алексеева А.В., Карцова Л.А., Казачищева Н.В. Определение сахаров методом лигандообменного капиллярного электрофореза // *Журн. аналит. хим.* 2010. Т. 65, № 2. P. 205-211.

102. Патент № 2492458, МПК, G01N27/26 G01N33/02. Способ определения глюкозы, сахарозы, фруктозы / Якуба Ю.Ф., Ненько Н.И., Филимонов М.В., Шестакова В.В., Захарова М.В. (РФ), № 2012112496; заявл. 30.03.2012; опубл. 10.09.2013, Бюл. № 25. 8 с.

REFERENCES

- Oganesiants L.A. [About state of viticulture and wine-making of the Russian Federation]. *Vinodelie i vinogradarstvo* [Wine-making and Viticulture], 2013, no. 1, pp. 4-6 (in Russian)
- International Methods of Analysis of Wines and Musts (2015). Available at: <http://www.oiv.int/oiv/info/en/methodesinternationalesvin> OIV (accessed 14 July 2015).
- Iashin I.A., Iashin A.Ia. [Analytical chromatography. Methods, apparatuses, employment]. *Uspekhi Khimii* [Russian chemical review], 2006, vol. 75, no. 4, pp. 366-379 (in Russian).
- Panighel A., Flamini R. Applications of solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry (SPME-GC/MS) in the study of grape and wine volatile compounds. *Molecules*, 2014, vol. 19, pp. 21291-21309. doi:10.3390/molecules191221291
- Sagrati G., Maggi F., Caprioli G., Cristalli G., Ricciutelli M., Torregiani E., Vittori S. Comparative study of aroma profile and phenolic content of Montepulciano monovarietal red wines from the Marches and Abruzzo regions of Italy using HS-SPME-GC-MS and HPLC-MS. *Food Chem.*, 2012, vol. 132, pp. 1592-1599. doi:10.1016/j.foodchem.2011.11.108.
- Kvasnicka F. Capillary electrophoresis in food authenticity. *J. Sep. Sc.*, 2005, vol. 28, pp. 813-825. doi: 10.1002/jssc.200500054
- Gambetta J.M., Bastian S.E. P., Cozzolino D., Jeffery D.W. Factors influencing the aroma composition of Chardonnay wines. *J. Agric. Food Chem.*, 2014, vol. 62, pp. 6512-6534. doi: 10.1021/jf501945s.
- Robinson A.L., Boss P.K., Solomon P.S., Trengove R.D., Heymann H., Ebeler S.E. Origins of grape and wine aroma. Part 1. Chemical Components and Viticultural Impacts. *Am. J. Enol. Vitic.*, 2014, vol. 65, pp. 1-24. doi:10.5344/ajev.2013.12070.
- Weldegorgis B.T., Croucha A.M., Górecki T., de Villiers A. Solid phase extraction in combination with comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry for the detailed investigation of volatiles in South African red wines. *Anal. Chim. Acta*, 2011, vol. 701, pp. 98-111. doi:10.1016/j.aca.2011.06.006.
- Iakuba Yu.F., Kaunova A.A., Temerdashev Z.A., Titarenko V.O., Halafjan A.A. [Grape wines, problems of their quality and regional origin evaluation]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2014, vol. 18, no. 4, pp. 344-373 (in Russian).
- Kushnereva E.V., Guguchkina T.I. [Development of criteria for authenticity naturally semi-sweet and semi-dry wines]. *Izvestiia vuzov. Pishchevaia tekhnologiya* [Proceedings of the universities. Food technology], 2012, no. 5-6, pp. 70-72 (in Russian).
- Ageeva N.M., Guguchkina T.I., Markovskii M.G. [Once again about falsification of wines]. *Vinodelie i vinogradarstvo* [Wine-making and Viticulture], 2002, no. 4, pp. 22-23 (in Russian).
- Panasiuk A.L., Babaeva M.I. [Quality criteria for white wines of the New World]. *Vinodelie i vinogradarstvo* [Wine-making and Viticulture], 2013, no. 5, pp. 22-24 (in Russian).

14. Shol'ts E.P., Ponomarev S.V. *Tekhnologiya pererabotki vinograda* [Technology conversion of grapes]. Moscow, Agropromizdat, 1990. 447 p. (in Russian).
15. Valgina L.V., Zhirova V.V., Smirnova E.A. [Identification of wine production]. *Vinodelie i vinogradarstvo* [Wine-making and Viticulture], 2010, no. 1, pp. 10-11 (in Russian).
16. Dergunov A.V., Lopin S.A., Il'iashenko O.I. [Influence of the biochemical composition of perspective white wine grapes on the quality of wine production]. *Vinodelie i vinogradarstvo* [Wine-making and Viticulture], 2012, no. 4, pp. 22-25 (in Russian).
17. Moreno-Arribas M.V., Polo M.C. *Wine chemistry and biochemistry*. Shriinger. New York, 2009. 728 p.
18. Iakuba Iu.F. [Direct determination of the basic aminoacids of wine]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory. Diagnostics of materials], 2010, vol. 76, no. 4, pp.12-14 (in Russian).
19. Iakuba Iu.F. [Direct determination of phenylalanine, tryptophan and tyrosine residues in wines]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory. Diagnostics of materials], 2008, vol. 74, no. 2, pp. 15-18 (in Russian).
20. *Handbook of Enology*. Vol. 2 / P. Ribereau-Gayon (et al.). West Sussex, England. John Wiley & Sons Ltd, 2006. 438 p.
21. Anikina N.S. *Nauchnye osnovy identifikatsii podlinnosti vinogradnykh vinomaterialov i vin*. Avtoref. diss. dokt. tekhn. nauk [Scientific basis identification of origine grape vinomaterial and wine. Dr. techn. sci. diss. abstract]. Yalta, 2014. 38 p. (in Russian).
22. Vaclavik L., Lacina O., Hajslova J., Zeigenbaum J. The use of high performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry coupled to advanced data mining and chemometric tools for discrimination and classification of red wines according to their variety. *Anal. Chim. Acta*, 2011, vol. 685, no.1, pp. 45-51. doi:10.1016/j.aca.2010.11.018.
23. Oganessians L.A., Panasiuk A.L., Ziakun A.M., Kuzmina E.I., Kharlamova L.N., Zhirova V.V., Shilkin A.A., Zakharchenko V.N. *Sposob opredeleniya proiskhozhdeniya etanola v natural'nom vinogradnom vine ili vinomateriale* [Method determination origin of ethanol in the natural grape wine or wine material]. Patent RF, no. 2410683, 2011. 8 p. (in Russian).
24. Oganessians L.A., Panasiuk A.L., Ziakun A.M., Kuzmina E.I., Kharlamova L.N., Shilkin A.A., Baskunov B.P. *Sposob opredeleniya sakhara nevinogradnogo proiskhozhdeniya v vinogradnom vine ili vinomateriale* [Method determination of sugar non-grape origin in the grape wine or wine material]. Patent RF, no. 2410684, 2009. 9 p. (in Russian).
25. GOST R 32710-2014. *Produktsiya alkogol'naia i syr'e dlia ee proizvodstva. Identifikatsiya. Metod opredeleniya otnosheniya izotopov $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ spirtov i sakharov v vinakh i suslakhs* [State Standard 32710-2014. Production alcohol and row for its manufacture. Identification. Method of determination relations of isotopes $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ alcohols and sugars wines and musts]. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 26 p. (in Russian).
26. Sanchez-Palomo E., Diaz-Maroto C. Rapid determination of volatile compounds in grapes by HSPME coupled with GC-MS. *Talanta*, 2005, vol. 66, no. 5, pp. 1152-1157. doi:10.1016/j.talanta.2005.01.015.
27. Noguerol-Pato R., González-Álvarez M., González-Barreiro C., Cancho-Grande B., Sirmay-Gándara J. Aroma profile of Garnacha Tintorera-based sweet wine by chromatographic and sensorial analyses. *Food Chem.*, 2012, vol.134, pp. 2313-2325. doi:10.1016/j.foodchem.2012.03.105.
28. Villén J., Señoráns F.J., Reglero G., Herraiz M. Analysis of wine aroma by direct injection in gas chromatography without previous extraction. *J. Agric. Food Chem.*, 1995, vol. 43, pp.717-722. doi: 10.1021/jf00051a029.
29. Torrens J., Riu-Aumatell M., López-Tamames E., Buxaderas S. Volatile compounds of red and white wines by headspace-solid-phase microextraction using different fibers. *J. Chromatogr. Sc.*, 2004, vol. 42, pp. 122-131. PMID: 15296531.
30. Markovskii M.G., Guguchkina T.I., Ageeva N.M., Iakuba Iu.F., Dumanov V.I. *Ustroistvo dlia provedeniia tverdogaznoi mikroekstratsii* [Module for carry on solid phase microextraction]. Patent on model RF, no. 123959, 2013] (in Russian)
31. Chin S.-T., Eyres G. T., Marriots P. J. Cumulative solid phase microextraction. Sampling for gas chromatography of lactometry of Shiraz wines. *J. Chromatogr. A*, 2012, vol. 1255, pp. 221-227. doi: 10.1016/j.chroma.2012.03.084.
32. Mayr C.M., Geue J.P., Holt H.E., Pearson W.P., Jeffery D.W., Francis I.L. Characterization of the key aroma compounds in Shiraz wine by quantitation, aroma reconstitution, and omission studies. *J. Agric. Food Chem.*, 2014, vol. 62, pp. 4528-4536. doi: 10.1021/jf405731v.
33. Heaven M.W., Nash D. Recent analyses using solid phase microextraction in industries related to food made into or from liquids. *Food Control*, 2012, vol. 27, pp. 214-227. doi:10.1016/j.foodcont.2012.03.018.
34. Ageeva N.M., Guguchkina T.I. *Identifikatsiya i ekspertiza vinogradnykh vin i kon'iakov* [Identification and examination of wines and brandies]. Krasnodar: GNU SKZNIISiV; Prosveshchenie-lug, 2008. 174 p. (in Russian).
35. Sorrentino A., Boscaino F., Cozzolino R., Volpea M.G., Ionata E., Guerrieri S., Picariello T., La Carab F. Characterization of free volatile compounds in fiano wine produced by different selected autochthonous yeasts. *Chemical Engineering transactions*, 2013, vol. 32, pp.1837-1842. doi:10.3303/CET1332307.
36. Toci A. T., Crupi P., Gambacorta G., Dipalmo T., Antonacci D., Coletta A. Free and bound aroma compounds characterization by GC-MS of Negroamaro wine as affected by soil management. *J. Mass Spectr.*, 2012, vol. 47, pp. 1104-1112. doi: 10.1002/jms.3045.
37. Iakuba Iu.F. *Sposob obrabotki sadovykh derev'ev i vinograda ot nizkikh temperatur i vesennikh zamorozkov* [Method of treatment of garden trees and grape from low temperature and spring freezes]. Patent RF, no. 2522522, 2014. 9 p. (in Russian).
38. Sarvarova N.N., Marchenko I.A., Rizvanov I.Kh., Tokmin D.G. [Determination of polyols by GC-MS without extraction for quality evaluation of the table wines]. *Vinodelie i vinogradarstvo* [Wine-making and Viticulture], 2012, no. 6, pp. 16-21 (in Russian).
39. Sehic D., Petravic V., Marik V. Glycerol and wine industry. Glycerol determination in grape must and wine. *Chem. Ind.*, 2004, vol. 53, pp. 505-516.
40. Fernandes L., Relva A.M., Gomes da Silva M.D.R., Costa Freitas A.M. Different multidimensional chromatographic approaches applied to the study of wine malolactic fermentation. *J. of Chromatogr. A*, 2003, vol. 995, P.161-169. doi:10.1016/S0021-9673(03)00517-X..
41. Pickering G. J., Blake A., Kotseridi Y. Effect of closure, packaging and storage conditions on impact odorants of wine. *Czech. J. Food Sc.*, 2009, vol. 27, Sp. Issue, pp. 62-65.
42. Benito S., Palomero F., Morata A., Calderon F., Palmero D., Soares-Lepe J.A. Identifying yeasts belonging to the Brettanomyces/Dekkera genera through the use of selective-differential media. *African J. Microbial Res.*, 2012, vol. 34, pp. 6348-6357. doi: 10.5897/AJMR12.440.
43. Wada K., Shibamoto T. Isolation and identification of volatile compounds from a wine using solid phase extraction, gas chromatography, and gas chromatography/mass spec-

- trometry. *J. Agric. Food Chem.*, 1997, vol. 45, pp. 4362-4366. doi: 10.1021/jf970157j.
44. Angioni A., Pintore G. M., Caboni P. Determination of wine aroma compounds by degidration followed by GC/MS. *J. AOAC Int.*, 2012, vol. 95, no.3, pp. 813-819. doi: 10.5740/jaoacint.11-313.
45. Dawidowicz A.L., Dybowski M.P. Fast determination of a- and b-thujone in alcoholic beverages using solid-phase extraction and gas chromatography. *Food Control*, 2012, vol. 25, pp. 197-201. doi:10.1016/j.foodcont.2011.10.045.
46. Wen G.M., Shuang S.M., Chuan C., Martin M.F. An ethanol biosensor based on a bacterial cell-immobilized egg-shell membrane. *Chin. Chem. Lett.*, 2012, vol. 4, pp. 481-483.
47. Muratshin A.M., Belobragin V.Ya., Karpovskaya S.A. [Identification of impurities in ethanol]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkirskii chemical journal] 1998, vol. 5, no. 2, pp. 56-58 (in Russian).
48. Savchuk S., Vlasov V., Appolonova S., Arbuzov V., Vedenin A., Mezinov A., Grigor'yan B. Application of chromatography and spectrometry to the authentication of alcoholic beverages. *J. Anal. Chem.*, 2001, vol. 56, no. 3, pp. 246-264.
49. Charapitsa S.V., Kavalenka A.N., Kulevich N.V., Makoed N.M., Mazanik A.L., Sytova S.N. Direct determination of volatile compounds in spirit drinks by gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, 2013, vol. 61, no. 12, pp. 2950-2956. doi: 10.1021/jf3044956.
50. GOST R 51822-2001. *Vina i vinomaterialy. Gazokhromatograficheskii metod opredeleniia ob'emnoi doli etilovogo spirta, massovoi kontsentratsii uksusnoi i propionovoi kislot* [State Standard 51822-2001. Wine and wine materials. Gas chromatography method of determination of volume part of ethanol, mass concentration of acetic and propionic acids]. Moscow, Standartinform Publ., 2001. 22 p. (in Russian).
51. Zapata J., Mateo-Vivaracho L., Lopez R., Ferreira V. Automated and quantitative headspace in-tube extraction for the accurate determination of highly volatile compounds from wines and beers. *J. Chromatogr. A*, 2012, vol. 1230, pp. 1-7. doi:10.1016/j.chroma.2012.01.037.
52. Lopez-Vazquez C., Orriols I., Perello M. C., de Revel G. Determination of aldehydes as pentafluorobenzyl derivatives in grape pomace distillates by HS-SPME-GC/MS. *Food Chem.*, 2012, vol. 130, pp. 1127-1133. doi:10.1016/j.foodchem.2011.07.140.
53. Welke J.E., Manfroib V., Zanus M., Lazarottoc M., Zini C.A. Characterization of the volatile profile of Brazilian Merlot wines through comprehensive two dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A*, 2012, vol. 1226, pp. 124-139. doi:10.1016/j.chroma.2012.01.002.
54. *Vina i alkohol'nye napitki. Direktivy i reglamenti Evropeiskogo Soiuza* [Wines and alcohol beverages. Directives and rules of Europe Community]. Moscow, IPK Izdatelstvo standartov, 2000. 616 p. (in Russian).
55. Sychev K.S. *Prakticheskoe rukovodstvo po zhidkostnoi khromatografii* [Practical manual on the liquid chromatography]. Moscow, Tekhnosfera, 2010, 272 p. (in Russian).
56. Mato I., Sua'rez-Luque S., Huidobro J.F. A review of the analytical methods to determine organic acids in grape juices and wines. *Food Res. Int.*, 2005, vol. 38, pp. 1175-1188. doi:10.1016/j.foodres.2005.04.007.
57. Valente I., Santo C.M., Goncalvez L.M., Rodriguez J.A., Barros A.A. Application of gas-diffusion microextraction for high performance liquid chromatographic analysis of aliphatic amines in fermented beverages. *Anal. Methods*, 2012, vol. 4, pp. 2569-2573. doi: 10.1039/C2AY25272D.
58. Pineda A., Carrasco J., Pena-Farfal C., Henriquez-Aedo K., Aranda M. Preliminary evaluation of biogenic amines content in Chilean young varietal wines by HPLC. *Food Control*, 2012, vol. 23, pp. 251-257. doi:10.1016/j.foodcont.2011.07.025.
59. Bach B., Le Quere S., Vuchot P., Grinbaum M., Barnavon L. Validation of a method for the analysis of biogenic amines: Histamine instability during wine sample storage. *Anal. Chim. Acta*, 2012, vol. 732, pp. 114-119. doi:10.1016/j.aca.2011.12.036.
60. Perestrelo R., Lu Y., Santos S.A.O., Silvestre A.J.D., Neto C.P., Camara J.S., Rocha S.M. Phenolic profile of Sersiale and Tinta Negra Vitis Vinifera grape skins by HPLC DAD ESI MS. Novel phenolic compounds in Vitis Vinifera. *Food Chem.*, 2012, vol. 135, pp. 94-104. doi:10.1016/j.foodchem.2012.04.102.
61. Glod B.K., Piszcz P., Czajka J., Zarzycki P. Evaluation of total antioxidant potential of selected biogenic polyamines non-alcoholic drinks and alcoholic beverages using improved RP-HPLC assay including fluorescence detection. *Food Chem.*, 2012, vol. 131, pp. 1026-1029. doi:10.1016/j.foodchem.2011.09.065.
62. Glod B.K., Piszcz P., Zarzycki P., Pawel K.J. RP-HPCL with fluorescence detection, assay for the determination of total antioxidant potential (TAP). *Liq. Chrom. Relat. Technol.*, 2012, vol. 35, pp. 1194-1201. doi: 10.1080/10826076.2011.619029.
63. Quiros M., Gonzalez R., Morales P. A simple method for total quantification of manno-protein content on real wine samples. *Food Chem.*, 2012, vol. 134, pp. 1205-1210. doi:10.1016/j.foodchem.2012.02.168.
64. Amelin V.G., Podgolzin I.V., Tretiakov A.V. Determination of organic acids in alcoholic and nonalcoholic beverages by reversed phase high performance liquid chromatography. *J. Anal. Chem.*, 2012, vol. 67, pp. 262-268. doi: 10.1134/S1061934812010030.
65. Figueirado-Gonzalez M., Simal-Gandara J., Boso S., Martinez M.C., Santiago J.L., Cancho-Grande B. Antocyanins and flavonols from Vitis Vinifera L. cv. Brancellao separately collected from two different positions within the cluster. *Food Chem.*, 2012, vol. 135, pp. 47-56. doi:10.1016/j.foodchem.2012.04.054.
66. Meng J.F., Fang Y.-L., Qin M.-Y., Zhuang X.F., Zhang Z.-W. Varietal differences among the phenolic profiles and antioxidant properties of four cultural of spine grape (Vitis Vinifera Foex) in Chongyi County (Chine). *Food Chem.*, 2012, vol. 134, pp. 2049-2056. doi:10.1016/j.foodchem.2012.04.005.
67. Costa C.T., Horton D., Margolis S.A. Analysis of anthocyanin in foods liquid chromatography, liquid chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A*, 2000, vol. 881, pp. 403-410. doi:10.1016/S0021-9673(00)00328-9.
68. Guidoni S., Hunter J. Anthocyanin profile in berry skine and fermenting must/wine, as affected by grape ripeness level of Vitis vinifera cv. *J. Eur. Food Res. Technol.*, 2012, vol. 235, pp. 397-408. doi: 10.1007/s00217-012-1744-5.
69. Rustioni L., Bedgood D.R., Failla O., Prenzler P.D., Roberts K. Copigmentation and anti-copigmentation in grape extracts studied by spectrophotometry and post-column-reaction HPLC. *Food Chem.*, 2012, vol. 132, pp. 2194-2201. doi:10.1016/j.foodchem.2011.12.058.
70. Esti M.B., Liburdi K., Acciaro G., Monitoring of ochratoxin A fate during alcoholic fermentation of wine-must. *Food Control*, 2012, vol. 127, pp. 53-56. doi:10.1016/j.foodcont.2012.02.030.
71. Zakharova A.M., Kartsova L.A., Grinshteyn I.L. [Determination of organic acids, carbohydrates and sweeteners in foods and biologically active mixtures by method of high performance liquid chromatography]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2013, vol. 17, no. 2, pp. 204-310 (in Russian).
72. Chatonnet P., Bonnet S., Boutou S., Labadie M.-D. Identification and responsibility of 2,4,6-tribromoanisole in musty, corked odors in wine. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, vol. 52, pp. 1255-1262. doi: 10.1021/jf030632f.

73. Serrano-Lourido D., Saurine J., Hernández-Cassou S., Checa A. Classification and characterization of Spanish red wines according to their appellation of origin based on chromatographic profiles and chemometric data analysis. *Food Chem.*, 2012, vol. 135, pp. 1425-1431. doi:10.1016/j.foodchem.2012.06.010.
74. Belen'kii B.G. *Vysokoeffektivnyi kapilliarnyi elektroforez* [High-performance capillary electrophoresis]. Nauka, Sankt-Peterburg, 2009. 360 p. (in Russian).
75. GOST R 52841-2007. *Produktsiia vinodel'cheskaia. Opredelenie organicheskikh kislot metodom kapilliarnogo elektroforeza* [State Standard 52841-2007. Wine products. Determination of organic acids by capillary electrophoresis]. Moscow, Standartinform Publ., 2008. 8 p. (in Russian).
76. GOST R 53154-2008. *Vina i vinomaterialy. Opredelenie sinteticheskikh krasitelei metodom kapilliarnogo elektroforeza* [State Standard 31765-2012. Wine and wine materials. Determination of synthetic dyes by capillary electrophoresis]. Moscow, Standartinform Publ., 2012. 11 p. (in Russian).
77. GOST R 53193-2008. *Napitki alkogol'nye i bezalkogol'nye. Opredelenie kofeina, askorbinovoi kisloty, konservantov i podslastitelei metodom kapilliarnogo elektroforeza* [State Standard 53193-2008. Alcoholic and non-alcoholic drinks. Determination of caffeine, ascorbic acid, preservatives, and sweeteners by capillary electrophoresis]. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 11 p. (in Russian).
78. GOST R 52930-2008 *Vodki, vodki osobyie i voda dlia ikh prigotovleniia. Opredelenie massovoi kontsentratsii kationov, aminov, anionov, neorganicheskikh i organicheskikh kislot metodom kapilliarnogo elektroforeza* [State Standard 52930-2008. Vodka, vodka special and water for making. Determination of mass concentration of cations, amines, anions, nonorganic and organic acids by capillary electrophoresis]. Moscow, Standartinform Publ., 2008. 23 p. (in Russian).
79. Feng-Jie L., Guo-Sheng D., An-Na T. Simultaneous separation and determination of five organic acids in beverages and fruits by capillary electrophoresis using diamino moiety functionalized silica nanoparticles as pseudostationary phase. *Food chem.*, 2014, vol. 145, pp. 109-114. doi:10.1016/j.foodchem.2013.08.035.
80. Pesek J.J., Matyska M.T. Etched chemically modified capillaries: Novel separation media for electrophoretic analyses. *J. Sep. Sci.*, 2004, vol. 27, pp. 1285. doi: 10.1002/jssc.200401907.
81. Manaenkov O.V., Sidorov A.I., Shul'man E.M. Rapid determination of aminoacids by capillary electrophoresis without preliminary derivatization. *J. Anal. Chem.*, 2003, vol. 58, no. 10, pp. 979-982. doi: 10.1023/A:1026140003197.
82. Zahou E., Jornvall H., Bergman T. Amino acid analysis by capillary electrophoresis after phenylthiocarbamylation. *Analyt. biochem.*, 2000, vol. 281, pp. 115-122. doi:10.1006/abio.2000.4549.
83. Salaün M., Charpentier S. Rapid analysis of organic and amino acids by capillary electrophoresis: application to glutamine and arginine contents in an ornamental shrub. *J. Plant Physiol.*, 2001, vol. 158, pp. 1381-1386. doi:10.1078/0176-1617-00502.
84. Adamson V.G., Komarova N.V. *Sposob opredeleniia organicheskikh kislot v bezalkogol'nykh i alkogol'nykh napitkakh metodom kapilliarnogo elektroforeza* [Method determination of organic acids in non-alcohol and alcohol drinks by method of capillary electrophoresis]. Patent RF, no. 2350938, 2009. 7p. (in Russian).
85. Malinkin A.D., Bessonov V.V., Shumakov A.A., Arianova E.A., Prokof'eva V.I. [Determination of composition of the major cations in the juice and nectars by method of capillary zone electrophoresis]. *Voprosy pitaniia* [Questions of nutrition] 2014, vol. 83, no. 1, pp. 74-79. (in Russian).
86. Qin W., Wei H., Yau Li S.F. 1,3-Dialkylimidazolium-based room temperature ionic liquids as background electrolyte and coating materials in aqueous capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A*, 2003, vol. 985, pp. 447-451. doi: 10.1016/S0021-9673(02)01844-7.
87. Rodrigues-Delgado M.A., Malovana S., Montelongo F.J., Cifuentes A. Fast analysis of proteins in wines by capillary gel electrophoresis. *Eur. Food Res. Technol.*, 2000, pp. 536-540. doi:10.1007/s00217-002-0514-1.
88. Barylá N.E., Lucy Ch.A. Semi-permanent surfactant coatings for inorganic anion analysis in capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A*, 2002, vol. 956, pp. 271-277. doi:10.1016/S0021-9673(01)01516-3.
89. Iakuba Iu.F., Markovskii M.G. [Electrophoretic determination of chloride, sulfate, nitrate, nitrite in the wines]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2014, vol. 15, no.3, pp. 305-308 (in Russian).
90. Ruiz-Jimenez J., Luque de Castro M.D. On-line pervaporation-capillary electrophoresis for the determination of flying acidity and free sulfur dioxide in wines. *Electrophoresis*, 2005, vol. 26, pp. 2231-2238. doi: 10.1002/elps.200410398.
91. Pazourek J., Gonzales G., Revilla A.L., Havel J. Separation of polyphenols in Canary islands wines by capillary electrophoresis without preconcentration. *J. Chromatogr. A*, 2000, vol. 874, pp. 111-116. doi:10.1016/S0021-9673(99)01348-5.
92. Ageeva N.M., Guguchkina T.I., Iakuba Iu.F. *Sposob ustanovleniia natural'nosti vina* [Method for establishing natural wine]. Patent RF, no. 2156976, 2000. 6 p. (in Russian).
93. Sidorova A.A., Ganzha O.V. *Sposob identifikatsii ob'ekta putem postroeniia ego kharakteristicheskogo elektroforeticheskogo profil'a* [Method of object identification by building its characteristic electrophoretic profile]. Patent RF, no. 2327978, 2008. 7 p. (in Russian).
94. Perez R.G., Micke G.A., Tavares M., Rodriguez-Amaya D.B. Multivariate optimization, validation, and application of capillary electrophoresis for simultaneous determination of polyphenols and phenolic acids in Brazilian wines. *J. Sep. Sci.*, 2009, vol. 32, pp. 3822-3828. <http://dx.doi.org/10.5772/45834>.
95. Rovio S., Simolin H., Koljonen K., Sirén H. Determination of monosaccharide composition in plant fiber materials by capillary zone electrophoresis. *J. Chromatogr. A*, 2008, vol. 1185, pp. 139-144. doi:10.1016/j.chroma.2008.01.031.
96. Bazanella A., Bachmann K. Separation and direct UV-detection of sugars by capillary electrophoresis using chelation of copper (II). *J. Chromatogr. A*, 1998, vol. 799, pp. 283-288. doi:10.1016/S0021-9673(97)01039-X.
97. Lu B., Westerlund D. Capillary electrophoresis of sugar with complexon. *Electrophoresis*, 1996, vol. 17, pp. 325-329.
98. Lee Y., Lin T.-I. Analysis of sugar by capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. B*, 1996, vol. 681, pp. 87-91.
99. Rassi Z. Recent developments in capillary electrophoresis of carbohydrates. *Electrophoresis*, 1997, vol. 18, no. 12-13, pp. 2400-2407.
100. Suzuki Sh., Honda S. A tabulated review of capillary electrophoresis of carbohydrates. *Electrophoresis*, 1998, vol. 19, no. 15, pp. 2539-2560.
101. Alekseeva A.V., Kartsova A.V., Kazachishcheva N.V. Determination of sugars by method of ligand-exchanged capillary electrophoresis. *J. Anal. Chem.*, 2010, vol. 65, iss. 2, pp. 202-208.
102. Iakuba Iu.F., Nenko N.I., Filimonov M.V., Shestakova V.V., Zakharova M.V. *Sposob opredeleniia glukozy, sakharozy, fruktozy* [Method determination of glucose, saharose, fructose]. Patent RF, no. 2492458, 2013. 8p. (in Russian).